

|Sulfonación de implantes dentales de Polieter-Etercetona (PEEK).

|Sulfonation of Polyether-Ether Ketone dental implants (PEEK).

"Sin conflicto de interés"

Facultad de Odontología - UNLP
Calle 50 e/ Av. 1 y 115 La Plata (1900). Bs. As. Argentina
dikybutler@yahoo.com.ar

- Lazo, Sergio; Lazo, Gabriel; Merlo, Diego; Belloni, Federico; De Landaburu, Federico; Dalesandro, José; Butler, Teresa; Escudero, Ezequiel; Basal, Roxana; Amaro, Emilio; Alfaro, Gabriel; Pazos, Fernando; Spina, Marianela; Ivanov, Marcela; Saporitti, Mauricio; Bentivenga, Nicolás; Friso, Ester; Borrillo, Gastón; Viscovik, Cristina; Lic. Sararols, Valeria; Darrigan, Lucas (becario) -

|RESUMEN

Desde hace tres décadas el polieter-etercetona está siendo utilizado para la elaboración de implantes biomédicos. A partir del año 2000, comenzó a aplicarse en Europa en la confección de los implantes dentales. Desde entonces, su composición química ha sido combinada con otros elementos para su mejor adaptación al tejido óseo. El objetivo de este trabajo fue someter al tratamiento de sulfonación a los implantes dentales de PEEK para poder determinar la mejoría de porosidad que presentan estos en su superficie. Para ello, se confeccionaron probetas previamente arenadas para introducir en ellas cuatro implantes de polieter-etercetona. Los mismos, fueron tratados con un grupo sulfónico y carbono (sulfonación), con simple y doble inmersión según el caso. Posteriormente, se analizó la composición química de los mismos, mediante EDAX (Difracción de rayos X). Luego, se realizaron observaciones por Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, para medir el tamaño de las porosidades del material, y registrar los cambios producidos por la sulfonación. Los resultados, arrojaron una Media de 55 μm de porosidad. Del trabajo se infiere que el tratamiento de sulfonación sobre los implantes de PEEK, podrían aumentar la rugosidad compatible con la del hueso alveolar, más que el tratamiento de sulfonación.

Palabras clave: SULFONACIÓN - IMPLANTES - POLIETER-ETERCETONA

|SUMMARY

For three decades polyether ether ketone is being used for the elaboration of biomedical implants. From the year 2000, it began to be applied in Europe in the manufacturing of dental implants. Since then, its chemical composition has been combined with other elements for better adaptation to bone tissue. The objective of this work was to undergo sulfonation treatment to PEEK dental implants in order to determine the improvement of porosity that these present on their surface. For this, previously sandblasted specimens were made to introduce four implants of polyether-ether ketone into them. They were treated with a sulfonic and carbon group (sulfonation), with single and double immersion as appropriate. Subsequently, their chemical composition was analyzed by means of EDAX (X-ray diffraction). Then, observations were made by Scanning and Transmission Electron Microscopy, to measure the size of the porosities of the material, and record the changes produced by the sulfonation. The results yielded an average of 55 μm of porosity. From the work it is inferred that the sulfonation treatment on PEEK implants could increase the roughness compatible with that of the alveolar bone, rather than the sulfonation treatment.

Keywords: SULFONATION - IMPLANTS - POLYETHER-ETHER KETONE

INTRODUCCIÓN

Un componente polimérico con éter y cetona que de forma natural se comporta biológicamente estable en los tejidos y sobre todo presenta una particular afinidad con el tejido óseo, pero en base a diferentes estudios ya realizados la superficie lisa presente en su proceso de termoformación en muchos casos dificulta la integración y bio-actividad celular⁽¹⁾⁽²⁾. El PEEK se obtiene mediante la polimerización por crecimiento en etapas por la dialquilación de sales de bisfenolato. Una reacción típica de obtención es la de 4,4-difluorobenzofenona con la sal disódica de hidroquinona, que se genera in situ mediante desprotonación con carbonato de sodio. La reacción se lleva a cabo alrededor de 300°C en disolventes polares apróticos, como difenilsulfona⁽³⁾⁽⁴⁾. Entre estos nuevos materiales que se han ido estudiando se encuentran los llamados polímeros termoplásticos. PEEK es un polímero termoplástico semi-cristalino que presenta propiedades mecánicas comparables a las del hueso. Este nuevo material muestra unas propiedades mecánicas excelentes, en particular un módulo de elasticidad comparable al del hueso cortical⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

ZIRCONIO	200 GPa
TITANIO - GRADO 1 A 4	102-104 GPa
TA6V	110-114 GPa
PEEK	29 GPa
HUESO HUMANO	7-30 GPa

En los últimos 30 años se han visto una asombrosa variedad de biomateriales propuestos como andamios “ideales” para el crecimiento celular sin embargo, pocos han llegado clínicamente a una eficacia permanente. Los materiales pueden ser biológicos naturales o sintéticos, los mismos, deberían ser biocompatibles y osteoinductivos, ya que estos materiales proporcionan sitios de anclaje celular, estabilidad mecánica, y la orientación estructural dentro de un medio vivo y de esta manera proporcionar la interfaz para responder a cambios fisiológicos y biológicos en el remodelado de la matriz extracelular, con el fin de integrarse con el tejido vivo circundante. En traumatología médica se lo reconoce como un material bioinerte cuya fijación con el hueso es limitado. La modificación superficial de PEEK, tales como la aplicación de recubrimientos bioactivos por pulverización de plasma, así como el uso de materiales compuestos PEEK con reactivos bioactivos, aumenta la fijación de PEEK con el hueso. Esto condujo a la necesidad de crear un tratamiento capaz de lograr un cambio en la superficie del PEEK para crear una rugosidad similar a la del hueso alveolar.

OBJETIVO

- El objetivo de este trabajo fue someter al tratamiento de sulfonación a los implantes dentales de PEEK para poder determinar la mejoría de porosidad que presentan éstos en su superficie.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo, se confeccionaron cuatro cubetas sometidas a un tratamiento de microarenado. Posteriormente, se colocaron 2 implantes en el interior de las probetas y se sometieron y fueron sometidos al efecto del ácido sulfónico (sulfonación) con una sola inmersión en dicho ácido, y otros dos (2) implantes del mismo material, se colocaron en otras cubetas pero fueron llevadas a doble a n inmersión. Luego de realizadas ambas pruebas, se procesaron con la técnica de microarenado.

Técnica de Microarenado

Antes de ser tratados por sulfonación, la caracterización inicial de los implantes de Peek se realizó con un microarenado de óxido de aluminio de diferentes granulometrías, de un total de cuatro probetas, teniendo en cuenta la distancia y el tiempo de exposición, para poder darle un protocolo. Posteriormente, se elaboró una tabla para seguir un protocolo de microarenado de superficie.

TIPO DE TRATAMIENTO	TIEMPO DE EXPOSICIÓN	DISTANCIA
Arenado 220 UM	5 segundos	15 mm
Arenado 220 UM	5 segundos	20 mm
Arenado 220 UM	10 segundos	25 mm
Arenado 280 UM	5 segundos	15 mm
Arenado 280 UM	5 segundos	20 mm
Arenado 280 UM	10 segundos	25 mm
Arenado 320 UM	5 segundos	15 mm
Arenado 320 UM	5 segundos	20 mm
Ninguno/Arenado 320 UM	10 segundos	25 mm
Ninguno/Grafito	10 segundos	20 mm
Arenado Grafito	10 segundos	20 mm
Monómero Spry 100%	15 segundos y lavado	25 mm

Tabla 1. Tiempos y distancias aplicados en el microarenado

Observación por Microscopía electrónica de Barrido

Luego de la elaboración de arenado de las cubetas, los implantes fueron observados al Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), en el Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF). Este sistema permitió que se realizara la medición de los poros y rugosidades ocasionadas en el método de preparación mediante el sistema EZEIMAGE, para poder clasificar según el agente de tratamiento en diferentes tamaños de probetas.

Tratamiento químico de sulfonación

Una vez analizadas las cubetas, se sometieron 4 implantes de PEEK al tratamiento químico de sulfonación. Para llevar a cabo este procedimiento, se añadió el grupo sulfónico - SO₂OH a un átomo de carbono, o a un átomo de nitrógeno, para la obtención del ácido sulfónico correspondiente. Dos implantes de PEEK, se colocaron en ácido sulfónico con una sola inmersión, y otros dos, con doble inmersión. Luego, se realizó el lavado y posterior secado, permitiendo visualizar un cambio estructural notorio. Posteriormente, cada uno de los implantes fue analizado por el sistema de Difracción de rayos X (EDAX) como se explica a continuación.

Análisis de los elementos por EDAX (Difracción de rayos X)

Los cuatro implantes tratados en sulfonación fueron analizados por EDAX, para identificar los diferentes elementos que los

componen, mediante el cual observando algunos cambios en los componentes inorgánicos con respecto a sus porcentajes.

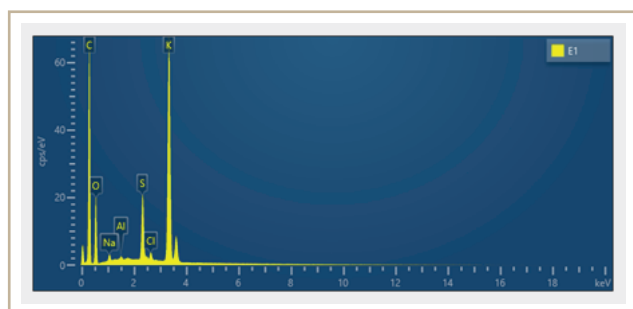


Gráfico 1. Señala los componentes del implante de PEEK luego del tratamiento químico

El elemento que más se halló presente fue el carbono ©, siguiéndole el potasio (K), azufre (S), aluminio (Al) entre los más importantes.

Observación por microscopía de Transmisión

Luego de someter a los implantes a las diferentes pruebas físicas y químicas, fueron llevados a Microscopía Electrónica de Transmisión (SEM) usando un microscopio SEM FEI Quanta200 para caracterizar su morfología. Con respecto a la presencia de porosidad de diferente tamaño. los tamaños de los poros varían de unos 40 a 300 micrones en las superficies maquinadas de la rosca.

RESULTADOS

Las superficies tratadas con sulfonación de los implantes de PEEK presentaron una porosidad no uniforme con un promedio de 30 a 60 μm de diámetro, cuya media fue de 55 μm , arrojando una medida estadísticamente significativa, siendo $P < 0.005$. Tal como indican las figura 2 y 3 en toda la superficie de tratamiento, existe una clara diferencia entre la zona sulfonada y la zona sin procedimiento químico. No presentando una cantidad significativa de porosidad uniforme como fuera observada con el tratamiento de micro arenado superficial. En su manufactura no mostraron una superficie rugosa, aún cuando fue aumentada la magnificación del MEB 1600x, la superficie permaneció lisa.

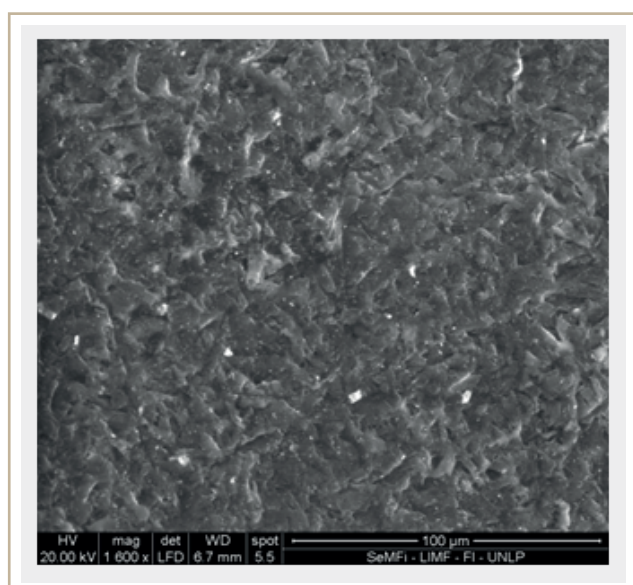
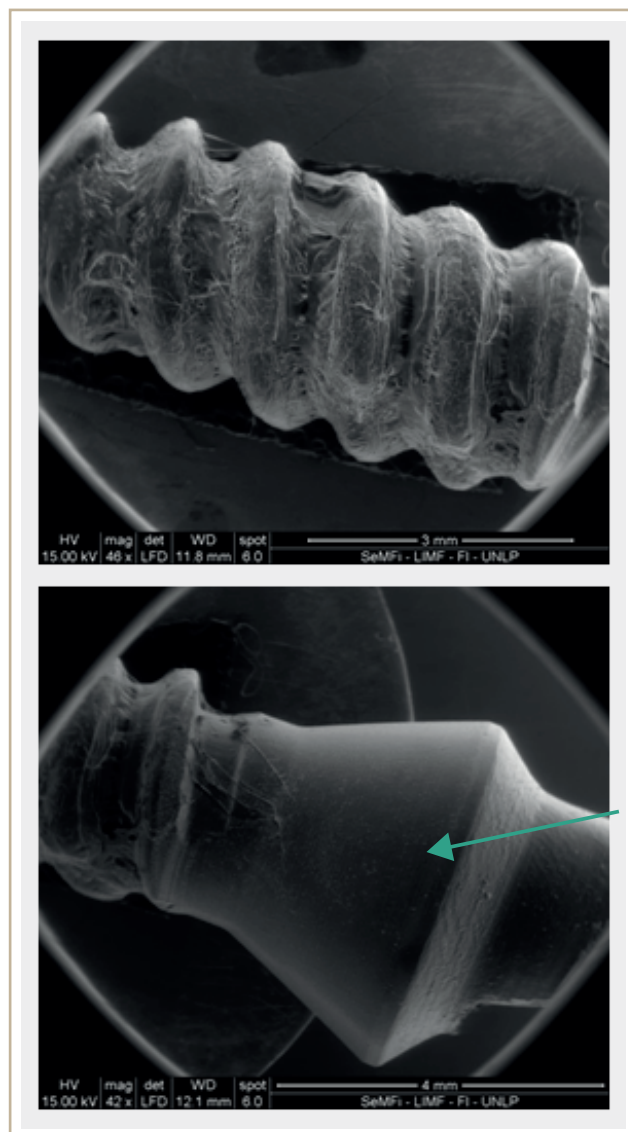


Figura 1. Técnica de arenado de un corte de implantes de PEEK observada por Microscopía Electrónica de Barrido. Magnificación 1.600 X

En el tratamiento de arenado, tal como señalan las Fig. 1 y 2, la superficie tratada con óxido de aluminio de 220 μm de diámetro logró conferir una rugosidad promedio de entre 10 y 20 μm .



Figuras 2 y 3. Microfotografías de la superficie arenada de un implante de PEEK

En toda la superficie de tratamiento existe una clara diferencia entre la zona sulfonada y sin procedimiento químico como señala la flecha verde continua. Este tratamiento no muestra una cantidad significante de porosidad uniforme como fue observada con el tratamiento de micro arenado superficial.

DISCUSIÓN

Tal como refiere Daculsi, Guy and Aguado, Eric –october 2018, el tratamiento de arenado sobre los implantes de PEEK le confiere a este biomaterial una rugosidad uniforme sobre la superficie, similares a la rugosidad del hueso alveolar⁽⁷⁾. Con resultados similares a los de este trabajo, Salazar Yañez, Marcia del Rosario; 2017; observó que luego de que el PEEK fuera sometido al tratamiento de arenado, se generaban cambios con formación de irregularidades uniformes sobre su superficie⁽⁸⁾. En trabajos realizados y aplicados en la Universidad de Osaka, Japón, mediante un protocolo establecido se logró cambiar la estructura molecular del PEEK mediante el uso de ácido sulfúrico e inactivado con potasio carbonado. La inmersión del implante en ácido sulfúrico produce una reacción espumante al inactivarla con el carbonato de potasio. Navarro Gilabert, Amparo (2008), en sus resultados de Tesis Doctoral sobre rugosidad del polietileno-etercetona por sulfonación, coincide con los resultados obtenidos en este trabajo. Dicho autor refiere no haber obtenido una rugosidad significativa luego de haber aplicado la técnica de sulfonación sobre PEEK, mencionando que la misma aumentaría conforme lo hiciera el grado de dicha técnica⁽⁹⁾.

CONCLUSIONES

Se infiere que el tratamiento de sulfonación sobre los implantes de PEEK, podrían aumentar la rugosidad compatible con la del hueso alveolar, más que el tratamiento de sulfonación. Los mecanismos de inmersión a los que fuera sometido este material, sugieren que el PEEK con superficie mejorada, sin toxicidad observable, puede ser un material de gran potencial clínico para ser utilizado en la elaboración de implantes dentarios. Sin embargo, serían necesarias más pruebas posteriores in vitro para evaluar el mecanismo bioactivo del proceso de tratamiento superficial descrito.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Rosentritt M, Preis V, Behr M, Sereno N, Kolbeck C. Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications. *Clin Oral Investig*. 2014 Aug 6. (Epub ahead of print).
- 2- Becker M, Lorenz S, Strand D, Vahl CF, Gabriel M. Covalent grafting of the RGD-Peptide onto Polyetheretherketone Surfaces via Schiff Base Formation. *The Scientific World Journal*. Volume 2013: Article ID 616535, 5 pages.
- 3- Kurtz SM. Implantable PEEK polymers. A decade of progress in spine: device manufacturers continue to expand their PEEK product offerings. *Orthopedic Design y Technology*. 2010; Jan 1.
- 4- Kurtz SM. Applications of Polyaryletheretherketone in Spinal Implants: Fusion and Motion Preservation, in: Kurtz, SM. (ed): *PEEK Biomaterials Handbook*, Elsevier, Oxford, Great Britain. 2012, 201-220.
- 5- Enrico Steger. Sistema CAD/CAM Zirkonzahn. *Quintessenza Odontotecnica*. 2013; 10:70-82.
- 6- Brånemark PI, Hansson BO, Adell R, Breine U, Lindström J, Hallén O, Ohman A. Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period. *Scand J Plast Reconstr Surg Suppl*. 1977; 16: 1-13
- 7- Daculsi, G; Aguado E. Improvement of bone ingrowth on PEEK Surface implant. *Engineering Materials*. October 2018.
- 8- Salazar Yañez, Marcia del Rosario. Resistencia a la tracción del polietileno-etercetona (PEEK) sometido a diferentes tipos de tratamiento de superficie en la cementación de coronas. Tesis Doctoral en Rehabilitación Oral. Quito, Ecuador, 2017.
- 9- Navarro Gilabert, Amparo. Membranas electrolíticas de poro relleno para pilas de combustible poliméricas. Tesis doctoral de ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. 2008; cap. 2; pp.55-60
- 10- Zabala Arturo Rico. Síntesis de membranas nanocompuestas de intercambio protónico a base de polietileno-etercetona sulfonado (SPEEK) para su aplicación en sistemas de compresión electroquímica de hidrógeno. Tesis Doctoral de electroquímica. (2017); p.1-112
- 11- Costa MT, Lenza MA, Gosch CS, Costa I, Rivero-Díaz F. In vitro evaluation of corrosion and cytotoxicity of orthodontics brackets. *J Dent Res*. 2007; 86 (5): 441-5.
- 12- Bayramoglu G, Alemdaroglu T, Kedici S, Aksut AA. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J Oral Rehabil*. 2000 Jul; 27 (7): 563-75. Department of Physical Chemistry, Department of Prosthetic Dentistry appliances, University of Ankara, Ankara, Turkey.
- 13- Locci P, Lilli C, Marinucci L, Calvitti M, Belcastro S, Belochio S y cols. In vitro cytotoxic effect of orthodontics. *J Biomed Mater Res*. 2000a; 53 (5): 560.
- 14- Davis JR. Basic concepts important to corrosion. En: Davis JR. *Corrosion: understanding basics*. Ohio: Materials Park, ASM International; 2003 b.p. 21-48.
- 15- Schiff N, Boinet M, Morgon L, Lissac M, Dalard F, Grosgeat B. Galvanic corrosion between orthodontic wires and brackets in fluoride mouthwashes. *Eur J Orthod*. 2006 Jan 20; 28:1-10. L.E.I.B.O., Faculty of Odontology, UCBL, Lyon, France.
- 16- Costa M. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis. *Biol. Cheem*. 2002;383:961-76.
- 17- Tomakidi P, Koke U, Kern R, Erdinger L, Kruger H, Kohl A, et al. Assessment of acute cyto- and genotoxicity of corrosion eluates obtained from orthodontic material using monolayer cultures of immortalized human gingival Keratinocytes. *J Orofac Orthop*. 2000; 61: 2-19.